II-155 - CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO LODO DE ESGOTO EM ESCALA DE BANCADA

Fernanda Paula da Costa Assunção (1)
Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Pará. Mestranda em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFPA).
Lia Martins Pereira (2)
Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFPA). Doutoranda em Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/UFPA). Professora substituta da Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental (FAESA/UFPA).
Hélio da Silva Almeida (3)
Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Graduado em Curso de Formação Oficial de Bombeiro Militar pelo Instituto de Ensino de Segurança do Pará. Mestre em Engenharia Civil pela (EESC/USP). Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/UFPA). Professor adjunto da FAESA/ITEC/UFPA.
Nélio Teixeira Machado (4)
Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará. Bacharel em Licenciatura Plena em Física (UFPA). Mestre em Engenharia Mecânica (COPPE-UFRJ). Dr.-Ing Verfahrenstechnik TUHH (Technische Universitat Hamburg – Harburg). Pós-Doutor Engenharia de Bioenergia Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.(ATB). Professor Titular da FEQ/ITEC/UFPA. Docente Permanente do Programa de Doutorado em Engª. De Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/UFPA).
Giovanni Chaves Penner (5)
Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre e Doutor pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor da FAESA/ITEC/UFPA.

Endereço(1): Rua Augusto Corrêa, s/n - Guamá - Belém - PA - CEP 66075-110 - Brasil - Tel: (91) 3201-7252 - e-mail: fernanda.assuncao.itec@gmail.com.

RESUMO

Este trabalho buscou investigar a caracterização de biocarvão do lodo de esgoto por meio do processo de craqueamento térmico catalítico (pirólise) em escala de bancada a 450ºC, utilizando 50% de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) como higienizador. Foi realizada a caracterização físico-química (teor de cinzas e condutividade elétrica) e morfológica do carvão (difratometria de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)). A análise morfológica dos biocarvões através do DRX demonstrou a existência de estruturas cristalinas, enquanto o MEV identificou a diminuição do número de poros. Os resultados experimentais demonstraram que os biocarvões obtidos apresentaram grande potencial para aplicação como fertilizante em solos agricultáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Craqueamento Térmico catalítico, Lodo de Esgoto, Biocarvão.

INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é um resíduo gerado em grandes quantidades nas estações de tratamento de esgoto. Esse material precisa ser removido e encaminhado a um destino final que não venha causar impactos ao meio ambiente. No Brasil foram gerados 372.000 mil toneladas de lodo de esgoto em base seca no ano de 2005, a produção desse material tende a aumentar cada vez mais (VIANA, 2013).

De acordo com as diretrizes da União Européia (UE) sobre os tipos de energias renováveis (Urych e Smoliński, 2016), o lodo de esgoto é definido como um tipo especial de biomassa devido à sua emissão quase zero de dióxido de carbono. A sua composição é feita de alta umidade, matéria orgânica, micro-organismos e cinzas (LIN *et al.*, 2017).

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

Geralmente esse material é descartado em aterros sanitários ou é aplicado como adubo orgânico na indústria agronômica. Neste contexto, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos regulamentou a proibição, a partir de agosto de 2014, sobre a disposição em aterro sanitário de qualquer resíduo passivo de reaproveitamento (PNRS, 2011). Diante dessa problemática, tecnologias adequadas e eficientes para o tratamento do lodo vêm tornando-se imprescindíveis (PEREIRA, 2013). Atualmente, os métodos prevalentes de descarte de lodo de esgoto incluem pirólise , combustão e gaseificação (HERNANDEZ *et al.,* 2011).

Uma das alternativas para a transformação do lodo de esgoto em novos produtos com valor comercial agregado é o processo de degradação ou transformação térmica de biomassa conhecida como pirólise ou craqueamento térmico. De acordo com Barros *et al.* (2008), o craqueamento térmico consiste na quebra das moléculas presentes nos óleos e gorduras por aumento da temperatura (acima de 623 K) em ausência de oxigênio e na presença ou não de catalisadores. A quebra térmica e o subsequente rearranjo dos fragmentos moleculares levam à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito similares a dos combustíveis fósseis e que podem ser usados diretamente em motores convencionais.

Na pirólise do lodo ocorre a decomposição das substâncias sólidas, que acontece gradualmente à medida que estas passam por diversas zonas de aquecimento que constituem o reator pirolítico. O material vai perdendo a umidade por secagem, e à medida que entra na zona pirolítica, de maior faixa de temperatura, vai se decompondo em outras substâncias: gases,líquidos e sólidos (VIANA, 2013).

A substância sólida que é obtida na pirólise do lodo é conhecida como biocarvão, sendo um produto sólido rico em C (carbono), utilizando temperaturas relativamente baixas, (LEHMANN; JOSEPH 2009), se difere de outros produtos sólidos de pirólise de biomassa, pois o seu objetivo principal é o armazenamento de carbono em longo prazo, onde essa matéria-prima pode servir tanto em solos quanto para indústrias de processamento ou combustíveis (MASEK *et al.,* 2013).

Este produto é normalmente adicionado ao solo com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas, químicas e biológicas (Kookana *et al.,* 2011). O biochar de lodo de esgoto pode apresentar grande variação na sua composição e caracterização, pois o tipo de tratamento, a natureza do material utilizado pode influenciar na formação do biocarvão. (HOSSAIN *et al.,* 2009).

OBJETIVO

O trabalho teve por objetivo avaliar a composição dos biocarvões (explorando as suas características e propriedades), e avaliar o potencial de transformação do lodo de esgoto em biocarvão (por meio de craqueamento térmico), para obtenção de materiais com valor agregado.

METODOLOGIA UTILIZADA

Coleta, preparação das amostras e processo de craqueamento térmico catalítico (pirólise).

O lodo de esgoto usado neste estudo foi obtido da descarga de um reator UASB da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca, localizada na Região Metropolitana de Belém. Os procedimentos preliminares de preparação da amostra foram os seguintes: 1) Lodo: secagem térmica, moagem e armazenamento. A secagem térmica foi realizada em estufa e o desagregamento do lodo seco foi utilizado um moinho de bolas.

Encerrados os procedimentos anteriores de preparação, parte da massa seca foi submetida ao processo de higienização, através de estabilização química com $Ca(OH)_2$, em proporções em função do peso seco, utilizando protocolo adaptado de Inlhefeld (1999). Este procedimento foi realizado a fim de repetir em bancada o que normalmente é realizado com lodo em estações de tratamento de esgoto, na estabilização e inativação de micro-organismos patogênicos.

Nele foram obtidos tipos de amostras de lodo seco higienizado (com estabilização química) e esse material foi preparado e encaminhado ao processo de transformação termoquímica (pirólise), nas unidades de bancada THERMITEK//UFPA, o experimento de craqueamento térmico foi realizado em uma unidade bancada na

temperatura de 450 °C. O biocarvão obtido no experimento foi reservado para análises físico-químicas, com a finalidade de avaliar as características como teor de cinzas, condutividade elétrica, difratometria de raios- x (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Caracterização do biocarvão obtido no experimento

- Teor de cinzas - na determinação do teor de cinzas 2 g de cada amostra (biocarvão) foi colocado em cápsula de porcelana, que foi aquecida a 600 °C em Forno Mufla ZEZIMAQ – GP CIENTÍFICA. A amostra foi retirada da mufla e deixada para esfriar em dessecador. A porcentagem de cinzas foi calculada pela Equação 1:

$$Cinzas\ \ (g\ g^{-1}) = \frac{M2}{M1}$$

Equação (1)

- Condutividade elétrica – foi realizada em extrato 1:10 (m/v). Nesta determinação foi pesada uma massa de 5g de cada amostra (biocarvão) e colocada em frasco plástico com tampa, posteriormente foi adicionado 50 ml de água deionizada, o frasco foi tampado e colocado em agitador circular horizontal por 30 segundos a 220 rpm, após a agitação forram deixados em repouso por 30 minutos e esse procedimento foi repetido por 5 vezes. Em seguida, foram realizadas as medidas com condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo STD Q405M.
- Difratometria de Raios X – DRX - A caracterização da amostra de biocarvão foi realizada, também, utilizando a técnica de difratometria de raios-X, no Difratômetro de raios X modelo D2 PHASER – BRUKER (radiação CUkα, goniômetro: tleta/tetla, configuração do gerador CU 30 kV/10 mA, detector: sintilação). O intervalo de varredura foi 41 minutos variando entre 5° e 75°. A velocidade de varredura foi de 0,003º mim^{-1} e fenda de 0,6.
- Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva – MEV e EDS - para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura, a amostra foi fixada em stubs, com fita carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de sputtering para tornar a superfície da amostra condutora. A análise foi realizada utilizando um microscópio TM 3000 HITACHI com sistema de EDS acoplado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de cinzas e condutividade elétrica: O teor de cinzas encontrado no biocarvão obtido no craqueamento do lodo foi de 0,99 $g.g^{-1}$ Em relação à condutividade elétrica, o lodo seco em estufa obteve valor de 6.80 µS/cm. Como a condutividade elétrica é usada para estimar o total de sais dissolvidos na amostra, esses valores são importantes para o uso agrícola do biocarvão (Song *et al*., 2012).

Difratometria de raios-X – DRX: A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Ela também pode ser utilizada para quantificar o tamanho dos cristalitos dos materiais carbonosos. O difratograma médio dos biocarvões produzidos está representado na Figura 1. Para os biocarvões produxidos foram observados que os três picos de maior intensidade foram em 2θ de 17,95; 34,04 e 29,37°, referentes a fase de hidróxido de carbonato de cálcio $CaCO_3$, C grafite e hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$

.

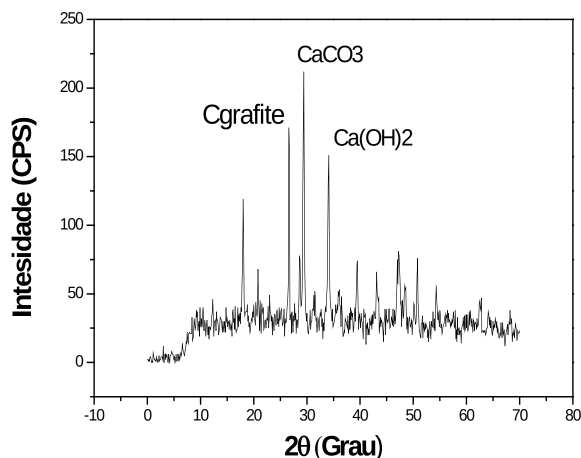


Figura 1 – Difratograma do biocarvão

Microscopia eletrônica de varredura – MEV e Espectroscopia de energia dispersiva – EDS: Através do microscópio eletrônico de varredura, obteve-se registro em alta definição das amostras dos biocarvões com zoom de 1.0 k x, 1.5k x nas diferentes escalas 50um e 100um, notando-se a alteração da morfologia das amostras do processo de pirólise para a temperatura de 450°C, ilustrada na Figura 2.

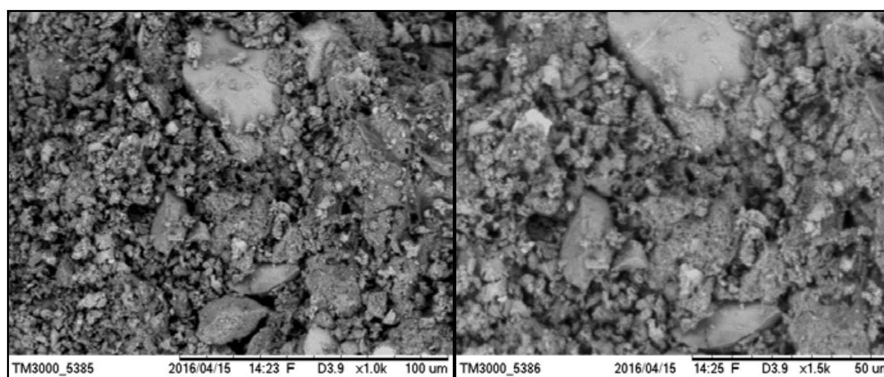


Figura 2: Imagens de alta resolução da amostra de biocarvão

Quanto à espectroscopia de energia dispersiva, esta análise procedeu-se conjuntamente com a caracterização por MEV, já que o microscópio eletrônico de varredura se encontrava equipado com um analisador de energia dispersiva (EDS). A análise foi realizada sobre cinco pontos determinados da amostra, resultando em valores médios dos elementos C, O, Al e Fe, ilustrada na Figura 3.

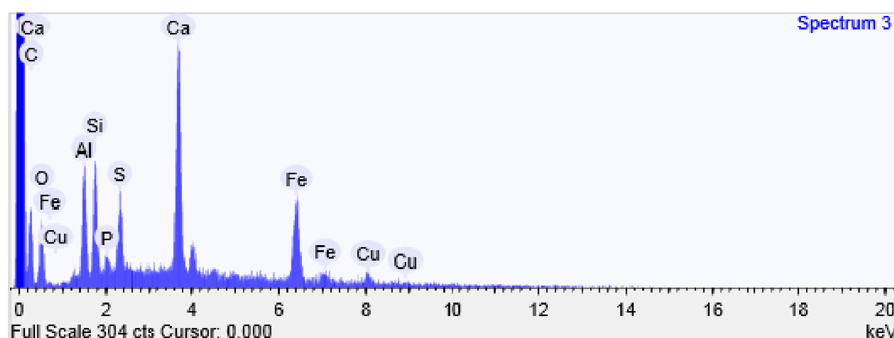


Figura 3: Espectros de EDS

ANÁLISE DE RESULTADOS

Analisando os resultados obtidos no estudo, o biocarvão apresentou teor de cinzas elevado e presença de estrutura de carbono grafite (Cgrafite) e hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, revelada na análise de DRX, que indicam juntos a presença marcante de sólidos fixos, não mineralizáveis pelo tratamento de esgoto e não condensáveis durante a pirólise do lodo, representando uma diferença na diminuição do rendimento do PLO.

Considerando os pontos que foram analisados pela análise de EDS, observou-se no experimento os elementos predominantes são o cálcio, o oxigênio e o carbono. Mesmo a análise sendo pontual, podemos observar coerência dos percentuais das amostras além da predominância do carbono (C) sobre o cálcio (Ca).Outros elementos como Fe, Mg e Al também foram encontrados, mas em percentuais menores. Há também a presença de alguns compostos inorgânicos como o silício, enxofre e cobre.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados desta pesquisa, observa-se que é tecnicamente viável reutilizar o lodo de esgoto para a transformação em biocarvão visando à aplicação agrícola. Com isso, fica identificado um destino mais adequado a este resíduo que, no Brasil, é desprezado e/ou parcialmente aproveitado de maneira muitas vezes inadequada. Os resultados apresentados mostraram uma rota eficiente para a produção de biocarvão, em termos de qualidade físico-química.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MMA, Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos: versão preliminar para consulta. Brasília, 2011. Disponível em: http://www.mma.gov.br. Acesso em: 06 mar. 2016.
2. PEREIRA, M.L. Estudo da influência do agente alcalinizante ma qualidade do lodo higienizado oriundo do sistema de tratamento de esgoto sanitário multifamiliar visando á disposição agrícola. Dissertação (Mestrado Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém. 2013.
3. BARROS, R. T. V. *et al*. Saneamento. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. (Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios – volume 2).
4. Hossain MM, Hasan SMR, Mzumder MEH, Rana MS, Faruque A, Akter R. (2008) Brine shrimp lethality bioassay and radical scavenging activity of Artocarpus lacucha Buch.-Ham. Bangladesh. J. Life Sci. 20 (2): 27-34.
5. Viana, M. M. (2013). Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 199p.
6. ILHENFELD, R. G. K. Riscos associados ao uso do lodo de esgoto. In. Andreoli Cleverton Vitório; (Ed. Tec.). Programa de Pesquisa em Saneamento Básico PROSAB: Uso e Manejo de lodo de esgoto na agricultura. Curitiba. Sanepar, P.27-40. 1999.
7. Song *et al*., 2014 D. Song, B.S. Robinson, R.H. Chan, V.Z. Marmarelis, I. Opris, R.E. Hampson, *et al*. Identification of functional synaptic plasticity from spiking activities using nonlinear dynamical modeling.
8. Urych and Smoliński, 2016 B. Urych, A. Smoliński Kinetics of sewage sludge pyrolysis and air gasification of its chars Energy Fuels, 30 (6) (2016), pp. 4869-4878.
9. Lin et al., 2017 Y. Lin, Y. Liao, Z. Yu, S. Fang, X. Ma A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS Energy Convers. Manage., 151 (2017), pp. 190-198
10. Hernandez *et al*., 2011 A.B. Hernandez, J.H. Ferrasse, P. Chaurand, H. Saveyn, D. Borschneck, N. Roche Mineralogy and leachability of gasified sewage sludge solid residues J. Hazard. Mater., 191 (1–3) (2011), pp. 219-227.
11. LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 2009. p.1-12.
12. MASEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar, Fuels 103. 2013. 151–155.

13. KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; ZWIETEN, L.; VAN; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. Advances in Agronomy, San Diego, v. 112, p. 103-143, 2011.
14. HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; NELSON, P. F. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (Lycopersicon esculentum). ChemospHere, 78: 1167-1171, 2010.